

硅树脂添加量对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响

杨治刚^{1,2}, 赵志佳¹, 余建波², 任忠鸣²

(1. 石家庄铁道大学, 河北 石家庄 050043)

(2. 上海大学 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072)

摘要: 以氧化铝粉末为基体, 添加具有粘结性和一定陶瓷产率的硅树脂粉末, 通过干压成型和无压烧结制备出氧化铝基陶瓷型芯, 重点研究了硅树脂添加量对氧化铝基陶瓷型芯性能的影响。结果表明: 硅树脂在裂解过程中会形成二氧化硅, 二氧化硅与氧化铝基体发生反应形成新相莫来石。由于硅树脂在交联和裂解过程中会释放大量气体, 导致烧结体失重, 且气体的逸出会抑制由烧结引起的收缩, 因此, 随着硅树脂添加量增加, 产生的气体量增加, 烧结体的失重率增加, 收缩率降低。硅树脂含量的增加使得烧结体的气孔率变大和体积密度减小, 烧结体的室温抗弯强度逐渐减小。硅树脂的添加虽然降低了其室温强度, 但是保证了陶瓷型芯的尺寸精度。

关键词: 氧化铝陶瓷型芯; 硅树脂; 线性收缩率; 无压烧结

中图分类号: TG174.75+8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0515-05

众所周知, 现代航空发动机正朝着高推重比的方向不断发展, 而要提高推重比就需要提高涡轮前的进口温度。由于高温合金本身的承温能力有限, 通过改善叶片气冷结构来提高冷却效率就显得尤为重要^[1-3]。冷却技术的发展使得叶片内腔形状极其精密细薄且复杂, 而这种复杂的内腔结构可以在熔模铸造过程中利用陶瓷型芯进行成型与制备。也就是说, 高性能的陶瓷型芯是制备具有高效气冷结构的空心叶片的关键之一, 它能够影响空心叶片的内腔尺寸精度、合格率及铸造成本等^[4]。因此, 制备出满足要求的高性能陶瓷型芯极其重要。

目前, 应用广泛的陶瓷型芯主要是硅基和铝基陶瓷型芯。硅基陶瓷型芯的高温稳定性较差, 在高温(大于 1500 °C)浇注过程中容易软化和变形, 且容易与合金中的 Al、Mg、Ti、Hf 和 C 等元素发生反应, 影响叶片的质量和合格率^[5,6]。而氧化铝基陶瓷型芯具有较高的高温化学稳定性及结构稳定性, 不易与合金元素发生反应, 且其热膨胀系数与模壳材料有较好匹配性, 能够保证铸造出高质量和高性能的空心叶片^[7-10]。因此, 开展高性能氧化铝基陶瓷型芯的研发十分迫切。

近些年, 先驱体转化法在制备多孔陶瓷材料领域得到了广泛研究和应用, 它将有机聚合物和无机陶瓷有效结合起来, 且可以有效地利用聚合物成型来制备

多孔陶瓷, 是一种制备陶瓷材料的新技术^[11-15]。它在制备多孔陶瓷方面具有三大优点: 在先驱体交联和裂解过程中会释放大量气体, 气体逸出之后会在陶瓷体内部留下连通的气孔通道; 先驱体具有一定的陶瓷产率, 能在颗粒间形成粘结相或烧结颈, 起到增强多孔陶瓷性能的作用; 气体的逸出能抑制陶瓷体的收缩, 利于尺寸稳定性和高气孔率陶瓷的制备^[16-18]。因此, 作者引入此技术来制备多孔氧化铝基陶瓷型芯, 以期获得优异的综合性能。

本实验以氧化铝粉末为基体, 硅树脂粉末为粘结剂和先驱体, 利用先驱体转化技术制备氧化铝基陶瓷型芯。研究了硅树脂粉末添加量对氧化铝基陶瓷型芯的相组成、微结构和性能的影响规律。

1 实验

选用国产氧化铝粉末为原材料, 其颗粒形状为片状, 平均直径大约为 4 μm。硅树脂粉末为粘结剂和先驱体, 它是以-Si-O-Si-为主链, -CH₃、-PH 及-OH 等官能团为侧链, 白色固态粉末。氧化铝粉末在 100 °C 下真空干燥 24 h, 去除水分, 硅树脂按照质量分数 5%、10%、15%和 20%的比例与氧化铝基体混合, 以氧化铝球为研磨介质, 球料比为 2:1, 滚筒式球磨 24 h, 经过 74 μm(200 目)筛网过筛和造粒, 制备出混合料。将

收稿日期: 2019-02-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1560202, 51690162); 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题(SKLASS 2017-03); 上海市科学技术委员会资助专项(15DZ2260100, YDZX20173100001316)

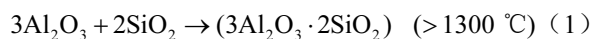
作者简介: 杨治刚, 男, 1988 年生, 博士, 石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043, 电话: 0311-87936084, E-mail: yangzhigang@stdu.edu.cn

获得的混合料装入不锈钢模具中，在机械压机上获得所需的陶瓷样品素坯，压力为 20 MPa，保压时间为 3 min，成型尺寸为 4 mm×5 mm×45 mm。在箱式烧结炉中，将制备的素坯样品以 2 °C/min 的升温速率加热到 250 °C 下保温 2 h，使硅树脂发生交联固化，形成网状骨架结构，此时素坯样品的强度显著增加，继续以 5 °C/min 的加热速率升温至 1500 °C 保温 2 h，随炉冷却即可得烧结好的样品。

用阿基米德排水法测定烧结后氧化铝基陶瓷型芯的气孔率和体积密度；采用游标卡尺测量氧化铝基陶瓷型芯烧结前后的尺寸，并计算其烧结收缩率；用精密电子天平测量氧化铝基陶瓷型芯烧结前后的质量，并计算其失重率；采用日本理学的 18KW D/MAX2500V+ /PC 型 X 射线衍射仪对氧化铝基陶瓷型芯进行物相分析；用扫描电子显微镜 (SEM) (HITACHI SU-1500) 观察氧化铝基陶瓷型芯的断口形貌；在万能试验机 (WDW-300) 上采用三点弯曲法测量氧化铝基陶瓷型芯的室温抗弯强度，其跨距为 30 mm，加载速度为 0.5 mm/min，以上数值均为 5 个样品的平均值。

2 结果与讨论

图 1 是不同硅树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的 XRD 图谱。可以看出，所有型芯中都出现了莫来石相，且随着硅树脂含量的增加，莫来石相的峰增加，表明生成的莫来石含量增大。根据以前的研究^[12]，以 Si-O-Si 为主链的硅树脂会裂解形成二氧化硅，低温条件下主要形成非晶态二氧化硅，高温条件下形成晶态二氧化硅即方石英。在 1500 °C，二氧化硅会与氧化铝基体发生反应形成莫来石相。硅树脂含量越多，裂解形成的二氧化硅含量越多，参与反应的几率越大，形成的莫来石含量则越多。根据 XRD 峰强度比值法，计算的不同硅树脂添加量对应的莫来石生成量为 18.3%，32.9%，45.5%和 45.8%。前期研究结果表明^[19]：添加硅树脂含量为 5%时，在烧结温度为 1300 和 1400 °C 下，未见明显的莫来石相生成。当烧结温度达到 1500 °C 时，莫来石相生成。继续升高温度到 1600 °C，生成的莫来石含量增加。一般认为，在温度高于 1300 °C 时，二氧化硅会与氧化铝反应形成莫来石相，如式 (1)所示^[20]：



而本实验中，在 1300 和 1400 °C，未见明显莫来石相，原因可能在于莫来石生成量太少，不能在 XRD 图谱中显示出明显的峰。

图 2 是不同硅树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的断口形貌。可以看出，硅树脂添加量为 5%时，氧化铝

颗粒分布均匀，没有明显的团聚现象。随着硅树脂含量的增加，氧化铝颗粒的团聚现象不断增加，一些小颗粒会聚集形成一团簇，在硅树脂添加量为 20%时，这种团聚现象尤为严重。同时，在硅树脂含量少的情况下，样品内气孔尺寸分布较均匀，没有特别大的气孔存在，而在硅树脂含量多的条件下，样品内由于团聚出现，大尺寸气孔出现。这种团聚现象及大尺寸气孔的存在不利于陶瓷型芯力学性能。硅树脂粉末具有一定的粘结性，当硅树脂粉末与氧化铝混合，于一定压力条件下压制时，硅树脂会粘结氧化铝颗粒，使其成型^[12,13]。少量硅树脂的存在会有效地填充在氧化铝颗粒间，起到粘结颈作用，在后续烧结过程中，通过其裂解过程形成的二氧化硅会形成烧结颈，继而与氧化铝反应形成莫来石，促进氧化铝基型芯的烧结，起到增强其性能作用。而过多的硅树脂含量存在条件下，在压制过程中，由于硅树脂的粘结性，局部氧化铝颗粒会发生团聚，大量的硅树脂填充在团聚颗粒间，烧结裂解后，所形成的大量二氧化硅填充在颗粒间，在莫来石化之后，形成局部较大的颗粒团聚，如图 2d。

图 3 是不同硅树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的失重率和收缩率。从图 3a 看出，随着硅树脂添加量的增加，氧化铝基陶瓷型芯的失重率逐渐增加，在硅树脂添加量为 5%时，失重率为 1.52%，在硅树脂添加量为 20%时，失重率达到 2.72%。以 Si-O-Si 为主链的硅树脂在 250 °C 交联固化阶段会释放气体，在裂解阶段由于主链的断裂和侧链的分解也会产生气体，这两方面因素导致氧化铝基陶瓷型芯的失重^[12]。硅树脂含量越多，释放的气体就越多，氧化铝基陶瓷型芯的失重率就越大。从图 3b 可以看出，硅树脂含量的增加使得氧化铝基陶瓷型芯的收缩率逐渐降低。在氧化铝基型

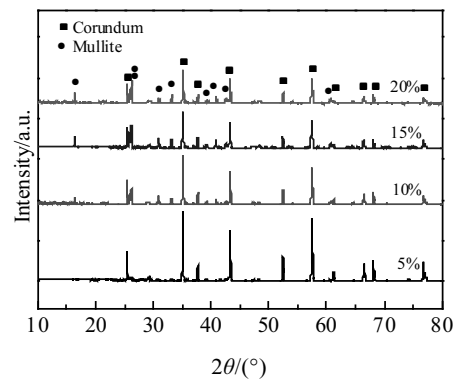


图 1 不同硅树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Al₂O₃-based ceramic cores with different silicone resin contents

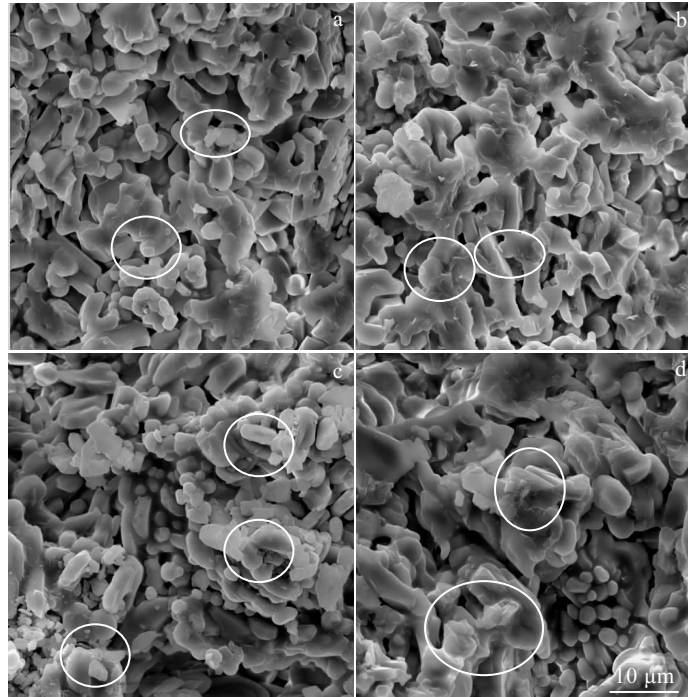


图 2 不同硅树脂添加量条件下氧化铝陶瓷型芯的断口形貌

Fig.2 Fracture morphologies of Al₂O₃-based ceramic cores with different silicone resin contents: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20%

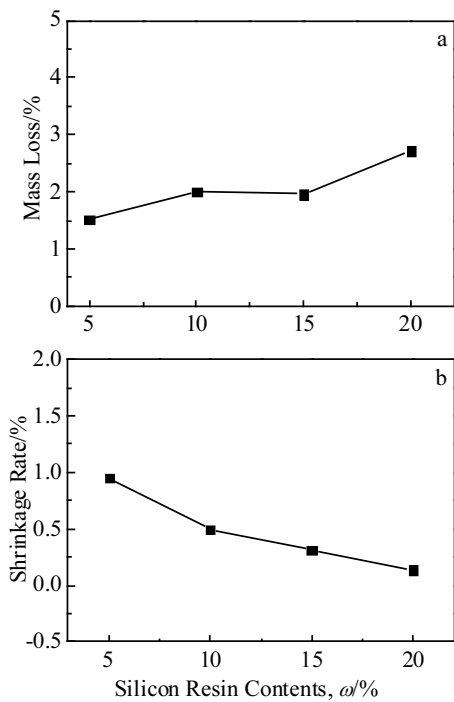


图 3 不同树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的失重率和收缩率
Fig.3 Mass loss (a) and shrinkage rate (b) of Al₂O₃-based ceramic cores with different silicone resin contents

芯的烧结过程中，由于烧结颈的形成，样品会在粘滞力作用下发生收缩，而添加的硅树脂在交联和裂解过程中会产生气体，这些气体在逸出陶瓷基体过程中会抑制由于烧结引起的收缩，降低氧化铝基陶瓷型芯的整体收缩率^[11,12]。在硅树脂添加量为 5%时，其线收缩率为 0.95%，在硅树脂添加量为 20%时，其线收缩率仅为 0.14%。

作为精密铸造空心高温合金部件的陶瓷型芯，必须具有较高气孔率，以便于在后续脱除过程中腐蚀液能够通过气孔或连通的孔道浸入陶瓷型芯内部。图 4 是不同树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的显气孔率和体积密度。可以看出，随着原料中硅树脂添加量的增加，氧化铝基陶瓷型芯的显气孔率逐渐增加，而其体积密度逐渐降低。正如前面提到的，硅树脂在交联和裂解过程中会产生大量的气体，气体的逸出也会抑制烧结引起的收缩，利于氧化铝基陶瓷型芯形成较高气孔率。硅树脂添加量越多，型芯体中形成的气体量也越多，这些气体的逸出会引起气孔率增加，相反，使得其体积密度降低。在硅树脂添加量为 5%时，其气孔率为 33.1%，体积密度为 2.5 g/cm³，在硅树脂添加量为 20%时，其气孔率为 36.5%，体积密度为 2.2 g/cm³。

图 5 是不同硅树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的

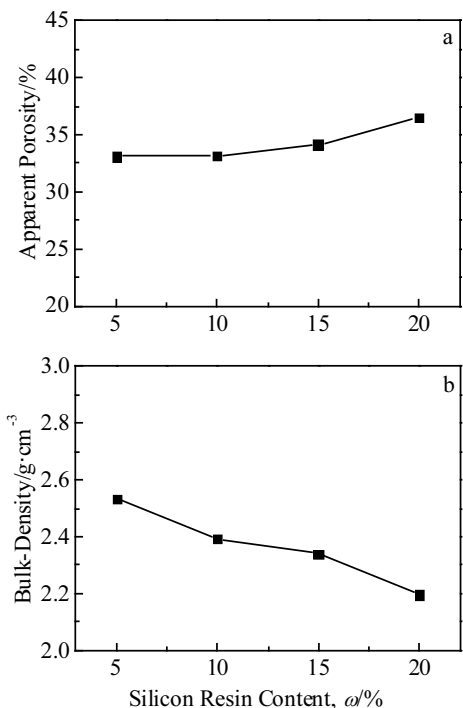


图 4 不同树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的显气孔率和体积密度

Fig.4 Apparent porosity (a) and bulk-density (b) of Al₂O₃-based ceramic cores with different silicone resin contents

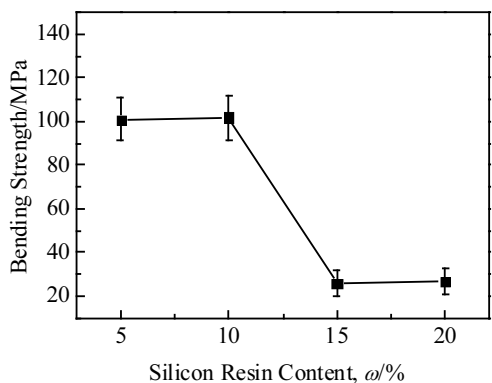


图 5 不同树脂添加量下氧化铝基陶瓷型芯的抗弯强度

Fig.5 Bending strength of Al₂O₃-based ceramic cores with different silicone resin contents

室温抗弯强度。可以看出，随着硅树脂添加量的增加，氧化铝基陶瓷型芯的室温抗弯强度逐渐降低。在多孔陶瓷中，其抗弯强度与气孔率紧密相关，气孔率的增大会引起其抗弯强度的降低，这种规律在氧化铝基陶瓷型芯中也不可避免。随着硅树脂添加量的增加，氧化铝基陶瓷型芯的显气孔率增加，其线性收缩率降低，

说明氧化铝颗粒之间的结合强度降低，当受到外载荷的作用后，其断裂就会容易发生，导致氧化铝陶瓷型芯的室温抗弯强度降低。在硅树脂添加量为 5% 时，其抗弯强度为 100±10 MPa，当硅树脂添加量达到 20% 时，其抗弯强度降为 27±6 MPa。

3 结 论

1) 在 1500 °C，由于硅树脂以 Si-O-Si 为主链，裂解之后形成的二氧化硅会与氧化铝基体反应形成莫来石相，其含量随硅树脂添加量的增加而增大。

2) 氧化铝基陶瓷型芯的失重率主要由硅树脂交联和裂解过程中释放的大量气体引起，而气体的逸出会抑制由烧结而引起的收缩，硅树脂添加量越多，其失重率越大，收缩率就会越小。

3) 硅树脂添加量的增加使氧化铝基陶瓷型芯的气孔率增加，导致其抗弯强度逐渐降低。

4) 在硅树脂添加量为 20% 时，其气孔率达到 36.5%，收缩率仅为 0.14%，抗弯强度为 27±6 MPa。

参考文献 References

[1] Rotger J C. *INCAST*[J], 2008(6): 21

[2] Pattnaik S, Karunakar D B, Jha P K. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012, 212(11): 2332

[3] Kazemi A, Faghihi-Sani M A, Alizadeh H R. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(15-16): 3397

[4] Yang Z G, Yu J B, Li C J et al. *Journal Adhesion Science and Technology*[J], 2016, 30(24): 2667

[5] Jiang W G, Li K W, Xiao J H et al. *Journal of Asian Ceramic Societies*[J], 2017, 5(4): 410

[6] Wang Baoquan(王宝全), Yu Jianbo(余建波), Ren Zhongming(任忠鸣) et al. *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2012, 27(3): 239

[7] Qin Y X, Pan W. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 508(1-2): 71

[8] Wu H H, Li D C, Tang Y P et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2011, 27(18-19): 823

[9] Lee P Y, Uchijima T, Yano T. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2003, 19: 337

[10] Yang Z G, Zhao Z J, Yu J B et al. *Ceramics International*[J], 2019, 45(2): 2170

[11] Ma Y, Ma Q S, Suo J et al. *Ceramics International*[J], 2008, 34(2): 253

[12] Yang Z G, Yu J B, Ren Z M et al. *Transactions of the Indian Ceramic Society*[J], 2015, 75(1): 40

[13] Yu J B, Yang Z G, Song Z C et al. *Ceramics International*[J],

- 2018, 44(6): 5915
- [14] Wang Shengxue(王生学), Li Wei(李伟), Chen Zhaohui(陈朝辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 252
- [15] Long Xin(龙鑫), Shao Changwei(邵长伟), Zhu Yihua(朱旖华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 131
- [16] Wang X F, Schmidt F, Hanaor D *et al. Additive Manufacturing* [J], 2019, 27: 80
- [17] Xue Y J, Liu R M, Xie S T *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(2): 2612
- [18] Colombo P, Mera G, Riedel R *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(7): 1805
- [19] Yang Z G, Zhao Z J, Li Q *et al. Springer Proceedings in Physics*[J], 2018, 216: 1
- [20] Qin Y X, Pan W. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 508(1-2): 71

Effect of Silicone Resin Content on the Properties of Al₂O₃-Based Ceramic Cores

Yang Zhigang^{1,2}, Zhao Zhijia¹, Yu Jianbo², Ren Zhongming²

(1. Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Special Steels, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Al₂O₃-based ceramic cores were prepared by dry-pressing and subsequent pressureless sintering method, and the Al₂O₃ powders were used as the matrix and the silicone resin powders were used as the binder. The effect of the silicone resin content on the properties of Al₂O₃-based ceramic cores was investigated. Results show that the new mullite phase forms by the reaction between Al₂O₃ and silica which is formed by the decomposition of silicone resin. Mass loss of sintered Al₂O₃-based ceramic cores is mainly owing to the release of gases during the cross-linking and decomposition process of silicone resin. And the release of gases inhibits the shrinkage caused by the sintering drive force. Therefore, with the increase of silicone resin content, more and more gases are released. As a result, the mass loss of Al₂O₃-based ceramic cores gradually increases and the shrinkage rate gradually decreases. The increase in silicone resin content increases the apparent porosity and decreases the bulk-density, leading to the decrease in bending strength of sintered Al₂O₃-based ceramic cores. Although the addition of silicone resin decreases the bending strength, the dimensional precision is improved markedly.

Key words: Al₂O₃-based ceramic cores; silicone resin; linear shrinkage rate; pressureless sintering

Corresponding author: Yu Jianbo, Senior Engineer, State Key Laboratory of Advanced Special Steels, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56331102, E-mail: jbyu@shu.edu.cn